

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/024797 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 73/18**

Oemer [TR/DE]; Südring 387, 55128 Mainz (DE). **BAU-RMEISTER, Jochen** [DE/DE]; Hauptstrasse 67, 65817 Eppstein (DE). **JORDT, Frauke** [DE/DE]; Hauptstrasse 67, 65817 Eppstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009020

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. August 2003 (14.08.2003)

(74) Anwälte: **DÖRR, Klaus** usw.; Industriepark Höchst, Geb. F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, KR, MX, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 39 701.5 29. August 2002 (29.08.2002) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CELANESE VENTURES GMBH** [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KIEFER, Joachim** [DE/DE]; Scheidener Strasse 2, 66679 Losheim am See (DE). **CALUNDANN, Gordon** [US/US]; 1275 Rock Avenue, North Plainfield, NJ 07060 (US). **UENSAL,**

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMER FILM BASED ON POLYAZOLES, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: POLYMERFOLIE AUF BASIS VON POLYAZOLEN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a novel polymer film, polymer fibers, and polymers based on polyazoles. Said polymer film can be used for a large variety of purposes and is particularly suitable as a film or membrane for cleaning gas and filtering due to the excellent chemical and thermal properties thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige Polymerfolien sowie Polymerfasern und Polymere auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Folie bzw. Membran für die Gasreinigung und Filtration eignet.

WO 2004/024797 A1

Beschreibung

Polymerfolie auf Basis von Polyazolen und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige Polymerfolie auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Folie bzw. Membran für die Gasreinigung und Filtration eignet.

Polyazole wie beispielsweise Polybenzimidazole (®Celazole) sind seit langem bekannt. Die Herstellung derartiger Polybenzimidazole (PBI) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl mit Isophthalsäure oder Diphenyl-isophthalsäure bzw. deren Estern in der Schmelze. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Anschließend wird das pulverförmige Präpolymer in einer Festphasen-Polymerisation bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert und das gewünschte Polybenzimidazole erhalten.

Zur Herstellung von Polymerfolien wird das PBI in einem weiteren Schritt in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt. Die vollständige Entfernung des Lösemittels ist jedoch nicht einfach und erfordert einen erheblichen Aufwand. Ein entsprechendes Verfahren hierzu ist in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es Polymerfolien auf Basis von Polyazolen bereitzustellen, die einerseits die anwendungstechnischen Vorteile der Polymerfolien auf Basis von Polyazolen aufweisen oder noch übertreffen und andererseits in einfacher Weise zugänglich sind.

Wir haben nun gefunden, daß eine Polymerfolie auf Basis von Polyazolen erhalten werden kann, wenn die zugrundeliegenden Monomeren in Polyphosphorsäure suspendiert bzw. gelöst, in eine dünne Form gerakelt und in der Polyphosphorsäure polymerisiert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Polymerfolie auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder

Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion

- B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger,
- C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Polymerfolie (bis diese selbsttragend ist),
- E) Ablösen der in Schritt D) gebildeten Polymerfolie vom Träger, Schritt E ist auch nicht gezwungenermaßen notwendig (Beim Herstellen einer Kompositmembran-Mehrschichtmembran)
- F) Entfernen der vorhandenen Polyphosphorsäure bzw. Phosphorsäure und Trocknung.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen Carbonsäuren handelt es sich um Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurechloride. Der Begriff aromatische Carbonsäuren umfasst gleichermaßen auch heteroaromatische Carbonsäuren. Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterephthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterephthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-

Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride. Bei den aromatischen Tri-, tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure, .

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren handelt es sich um heteroaromatischen Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als Heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.

Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 -Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren handelt es sich bevorzugt um Diaminbenzoesäure und deren Mono und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden in Schritt A) Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

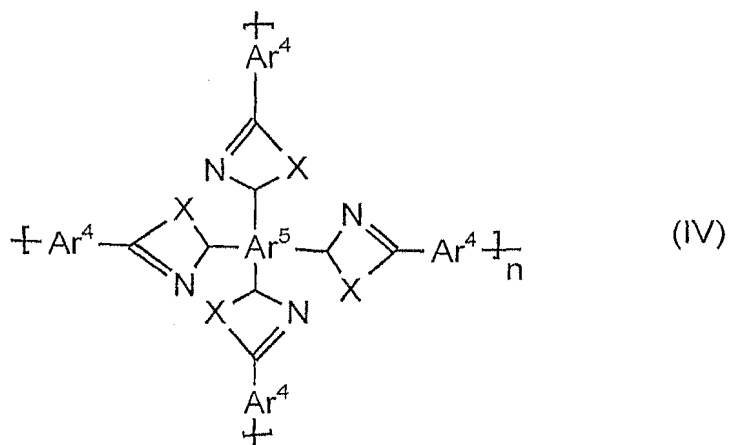
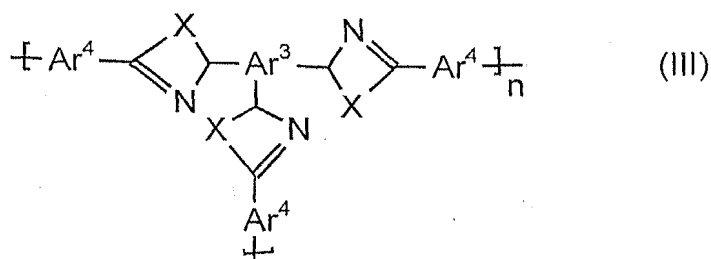
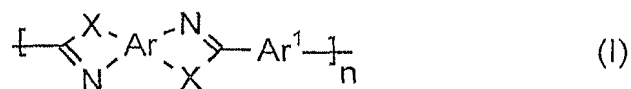
Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Di-carbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele dafür sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

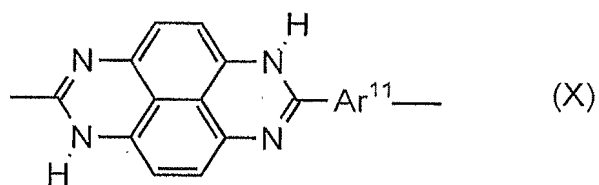
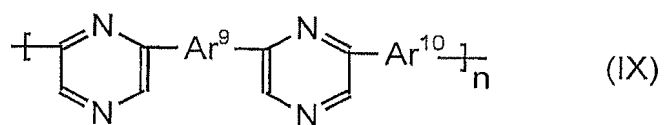
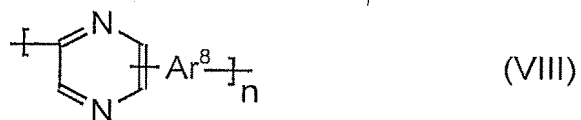
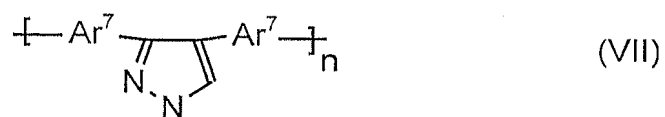
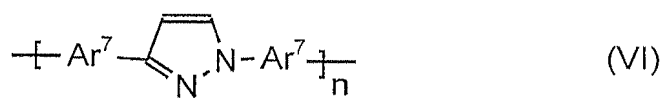
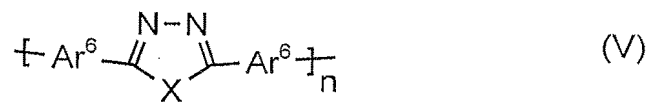
Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n > 1$) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als P_2O_5 (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden. Die in Schritt A) erzeugte Mischung weist ein Gewichtsverhältnis Polyphosphorsäure zu Summe aller Monomeren von 1:10000 bis 10000:1, vorzugsweise 1:1000 bis 1000:1, insbesondere 1:100 bis 100:1, auf.

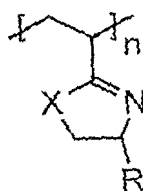
Die Schichtbildung gemäß Schritt B) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Neben diesen inerten Trägern sind jedoch auch andere Träger wie beispielsweise Polymerfolien, Gewebe und Vliese geeignet, die sich mit der in Schritt B) gebildeten Schicht verbinden und ein Laminat bilden. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

Die gemäß Schritt B) erzeugte Schicht hat eine Dicke die auf die nachfolgende Verwendung abgestimmt ist und unterliegt keiner Einschränkung. Üblicherweise weist die gebildete Schicht eine Dicke zwischen 1 und 5000 μm , vorzugsweise zwischen 1 und 3500 μm , insbesondere zwischen 1 und 100 μm auf.

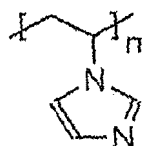
Das in Schritt C) gebildete Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)



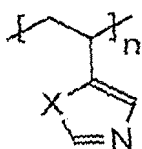




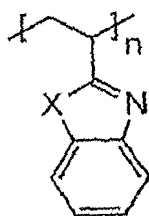
(XI)



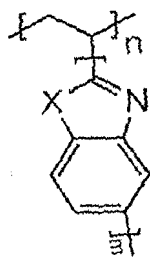
(XII)



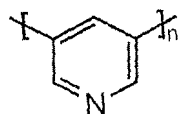
(XIII)



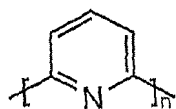
(XIV)



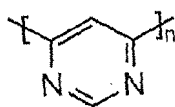
(XV)



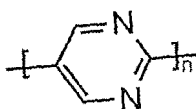
(XVI)



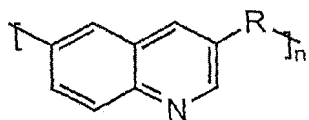
(XVII)



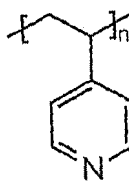
(XVIII)



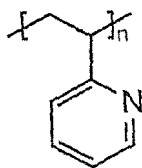
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
 - Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
 - Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
 - Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
 - Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
 - Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
 - Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
 - Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
 - Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
 - Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
 - Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
 - Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
 - X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
 - R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht, mit der Maßgabe das R in Formel (XX) nicht Wasserstoff ist und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin,

Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar¹, Ar⁴, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, Ar¹⁰, Ar¹¹ beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar¹, Ar⁴, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, Ar¹⁰, Ar¹¹ ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

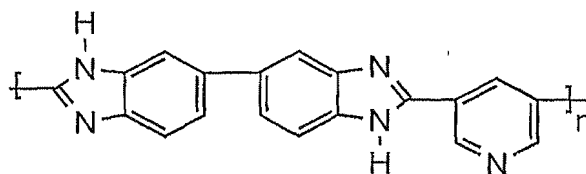
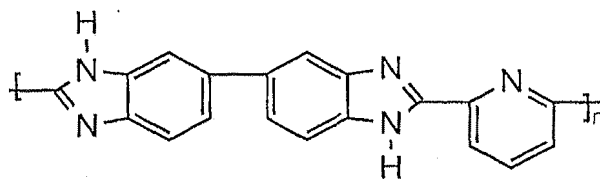
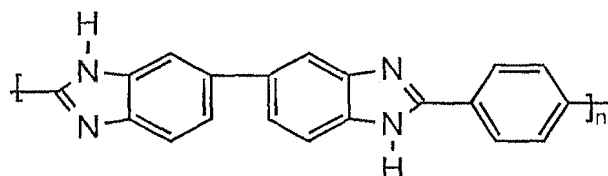
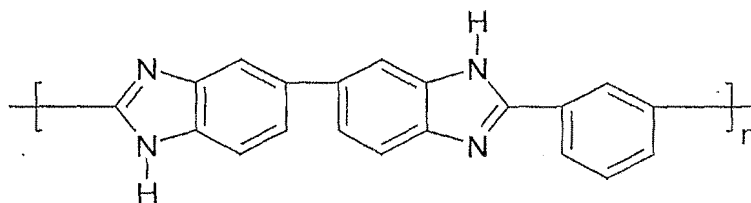
Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

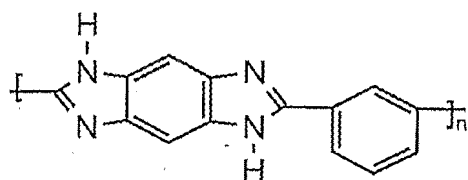
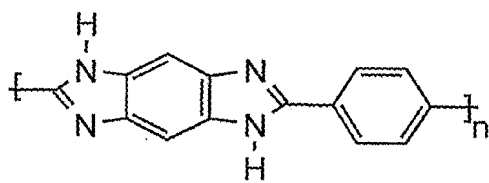
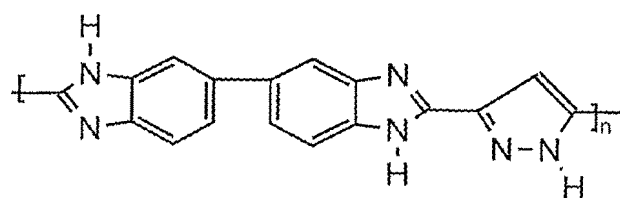
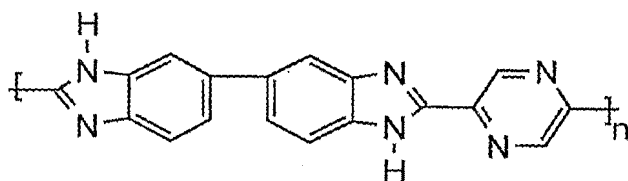
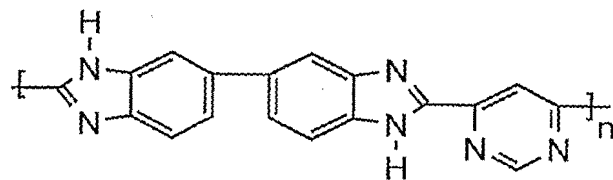
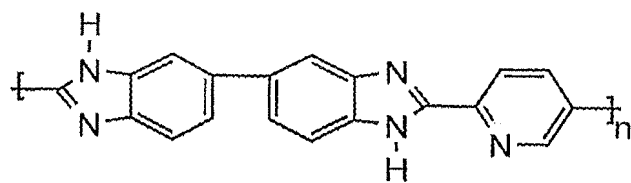
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

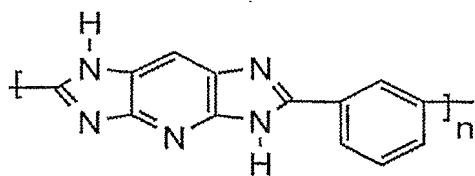
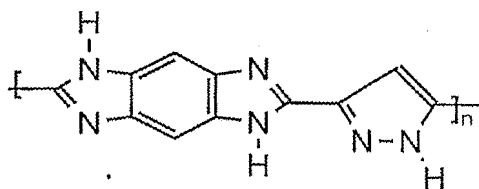
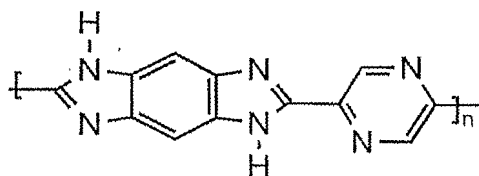
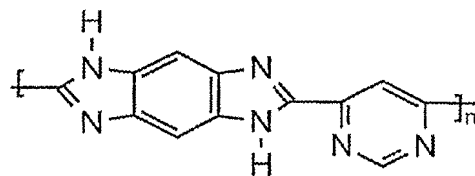
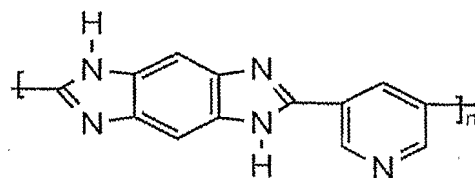
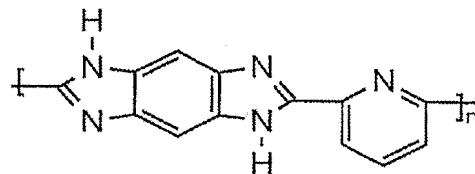
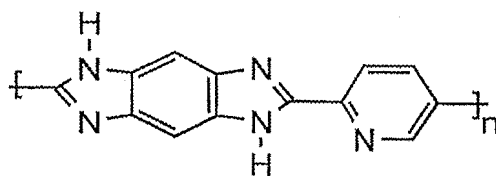
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

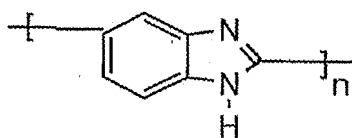
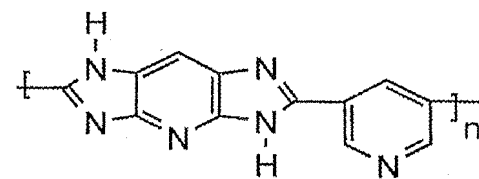
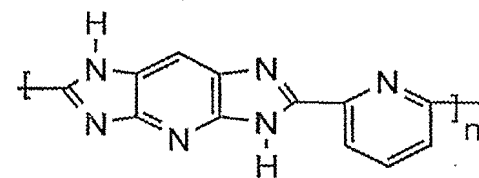
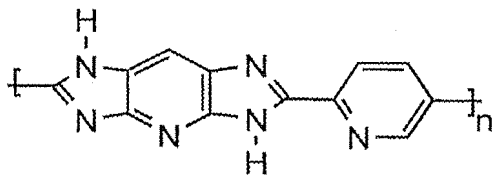
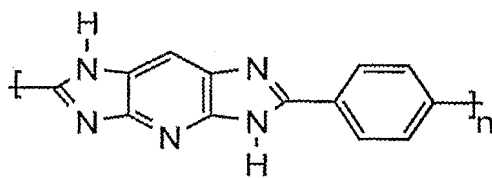
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

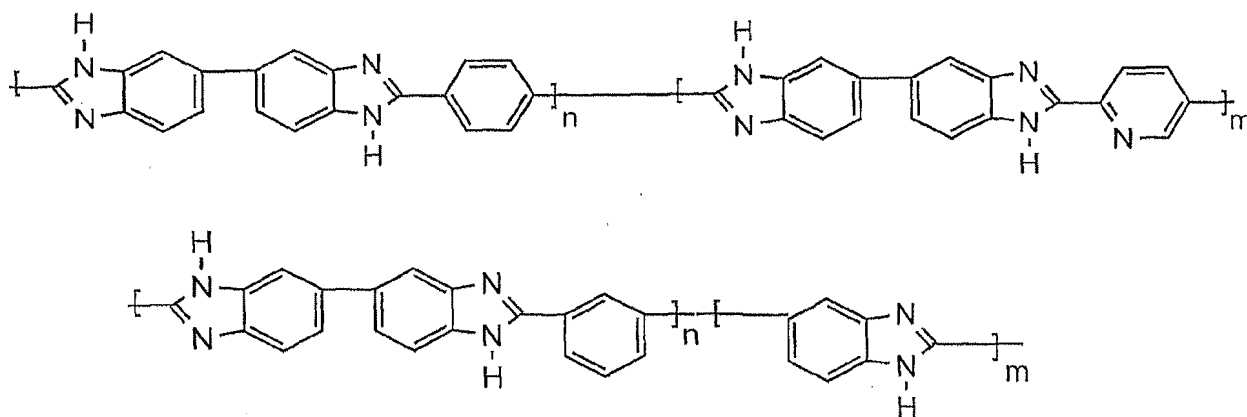
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:











wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Die mittel des beschriebenen Verfahrens erhältlichen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,4 dl/g und liegt somit deutlich über der des handelsüblichen Polybenzimidazol ($IV < 1,1$ dl/g).

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei. Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Polymerschicht in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Schicht eine ausreichende Festigkeit für den beabsichtigten Einsatzzweck besitzt. Die Behandlung kann soweit erfolgen, daß die Membran selbsttragend ist, so daß sie ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann (Schritt E).

In einer Variante des Verfahrens kann durch Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, bereits die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bewirkt werden. In Abhängigkeit von der gewählten Temperatur und Dauer, kann anschließend auf die Erwärmung in Schritt C) teilweise oder gänzlich verzichtet werden. Auch diese Variante ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß bei Verwendung von aromatischen Dicarbonsäuren (oder heteroaromatischen Dicarbonsäure) wie Isophthalsäure,

Terephthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, Diphensäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-Dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-Dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

die Temperatur in Schritt C) - oder falls die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bereits in Schritt A) gewünscht wird – im Bereich von bis zu 300°C, vorzugsweise zwischen 100°C und 250°C, günstig ist.

Die Behandlung der Polymerfolie in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf bzw. und/oder wasserenthaltende Phosphorsäure von bis zu 85%. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Polymerfolie beiträgt.

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Polymerfolie so daß diese selbsttragend wird und führt weiterhin zu einer Abnahme der Schichtdicke.

Die in der Polyphosphorsäureschicht gemäß Schritt B) vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen (Interpenetrierende Netzwerke IPN) führen in Schritt C) zu einer geordneten Membranbildung, welche für die guten Eigenschaften der gebildeten Polymerfolie verantwortlich zeichnet.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der

kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.

Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Polymerfolie ist vorzugsweise selbsttragend ausgebildet, d.h. sie kann gemäß Schritt E) vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

Insofern die gemäß Schritt C) erhaltene Polymerfolie auf dem Träger weiterverarbeitet wird, beispielsweise zu einer Kompositmembran, kann auf Schritt D) ganz oder teilweise verzichtet werden. Dies trifft in diesem Fall ebenfalls auf Schritt E) und gegebenenfalls auf Schritt F) zu, insofern die Polyphosphorsäure in der nachfolgenden Verarbeitung nicht stört. Auch diese Variante ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Im Anschluß an Schritt E) wird in Schritt F) die in der Polymerfolie enthaltene Polyphosphorsäure bzw. Phosphorsäure entfernt. Diese erfolgt mittels einer Behandlungs-Flüssigkeit im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (20°C) und der Siedetemperatur der Behandlungs-Flüssigkeit (bei Normaldruck).

Als Behandlungs-Flüssigkeit im Sinne der Erfindung und im Sinne von Schritt F) werden bei Raumtemperatur [d.h. 20°C] flüssig vorliegende Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), Ether (aliphatische und cycloaliphatische), Glykole, Ester, Carbonsäuren, wobei die vorstehenden Gruppenmitglieder halogeniert sein können, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Vorzugsweise werden C1-C10 Alkohole, C2-C5 Ketone, C1-C10-Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C6-Ether (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C5 Ester, C1-C3 Carbonsäuren, Dichlormethan, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Nachfolgend wird die in Schritt F) eingeschleuste Behandlungs-Flüssigkeit wieder entfernt. Dieses erfolgt vorzugsweise durch Trocknung, wobei die Temperatur und der Umgebungsdruck in Abhängigkeit vom Partial-Dampfdruck der Behandlungs-Flüssigkeit gewählt wird. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 20°C und 200°C. Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Anstelle der Trocknung kann in die Membran auch abgetupft und somit von überschüssiger Behandlungs-Flüssigkeit befreit werden. Die Reihenfolge ist unkritisch.

Im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt F) kann die Polymerfolie durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt werden. Diese Härtung der Folienoberfläche verbessert die Eigenschaften zusätzlich. Diese Behandlung kann die vorstehende Trocknung teilweise oder ganz ersetzen, bzw. mit dieser kombiniert werden.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Des weiteren kann im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt F) eine thermische Nachbehandlung mit Schwefelsäure erfolgen. Dies führt zu einer weiteren anwendungstechnischen Verbesserung der Oberfläche.

Die erfindungsgemäße Polymerfolie weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten Polymerfolien auf.

Zusätzlich weist die erfindungsgemäße Polymerfolie neben den bekannten Vorteilen von Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen, wie hohe Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit, eine verbesserte mechanische Eigenschaften infolge eines höheren Molekulargewichtes auf. Dieses führt die zu einer erhöhten Langzeitstabilität und Lebensdauer sowie einem verbesserten Separationsverhalten.

Insbesondere jedoch, enthalten diese Polymerfolien keine Verunreinigungen, die nur aufwendig bzw. nicht vollständig entfernt werden können.

Solche Separationsmembranen können als dichte Polymerfilme, poröse Hohlfasermembranen oder als poröse, Polymerfilme gegebenenfalls als Kompositmembran (bestehend aus mehreren unterschiedlich offenporigen Schichten, teilweise mit einer dünnen dichten Filmdicke versehen) hergestellt werden. Die Schichten können aus unterschiedlichen Polymerschichten bestehen oder als integralasymmetrische Membran aus einem Polymer hergestellt werden. Zur Herstellung einer porösen Membran kann die Polymerlösung aus Schritt A) ebenfalls ein sogenannter Porenbildner wie zum Beispiel Glycerin enthalten. Die poröse Membran kann zur Stabilität der Poren nach dem Herstellungsprozeß mit Glycerin gefüllt werden.

Bei der Behandlung in Schritt F) kommt es durch Lösemittelaustausch zur Ausbildung bekannter poröser Strukturen. Je nach Wahl der Zusammensetzung des Fällmittels können somit unterschiedliche Morphologien der Separationsmembranen herbeigeführt werden. Für Separationsanwendungen werden folgende Strukturen bevorzugt: i) symmetrische, poröse Struktur; ii) Asymmetrische poröse Struktur mit einer Polymerverdichtung nahe einer Membranoberfläche und iii) mit einer dünnen selektiven Polymerschicht beschichtete poröse Filme des Typus i) und ii). Desweiteren können die einzelnen Schichten aus unterschiedlichen Polymertypen bestehen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen solcher besonders geeigneter Strukturen von Polybenzimidazolmembran sind in Journal of Membrane Science Band 20, 1984, Seiten 147-66 offenbart.

Solche Phaseninversionsmembranen und Strukturen sind dem Fachmann bekannt. Membranen mit asymmetrischer oder symmetrischer poröser Struktur werden angewendet als Separations- bzw. Filtrationsmembranen für Luft und Gasfiltration oder der Mikro- oder Ultrafiltration und der Dialyse für Flüssigkeiten. Membranen die aus dünnen dichten selektiven Schicht bestehen, die auf mit asymmetrischer, poröser Struktur oder Kompositmembranen aufgebracht sind, können vielseitig zur Umkehrosmose, Nanofiltration, insbesondere zur Wasserentsalzung, oder zur Gasaufbereitung benutzt werden. Dichte Filme können zur Elektrodialyse oder Elektrolyse eingesetzt werden.

Eine besonders zweckmäßige Anwendung ist die Separation von Wasserstoff und Kohlendioxid aus Gasgemischen in Kombination mit einem porösen metallischen Träger. Alternative Technologien zur CO₂-Trennung benötigen wegen der geringen

thermischen Stabilität der Polymermembran eine Abkühlung des Gases auf 150°C wodurch der Wirkungsgrad verringert wird. Die erfindungsgemässen Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen können bis zu einer Temperatur von 400°C dauerhaft betrieben werden und führen so zu einer Erhöhung der Ausbeute und einer Verringerung der Kosten.

Für weitere Informationen über Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente WO 98/14505; US-A-4693815; US-A-4693824; US-A-375262; US-A-3737042; US-A-4512894; US-A-448687; US-A-3841492 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Separationsmembranen wird durch die vorliegende Erfindung mit umfaßt und ist Bestandteil der vorliegenden Beschreibung. Insbesondere können solche Separationsmembranen in Form von flachen Filmen oder als Hohlfasermembranen hergestellt werden.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Polymerfolie zusätzlich noch Füllstoffe zugesetzt werden. Die Zugabe kann entweder bei Schritt A erfolgen oder nach der Polymerisation

Nicht limitierende Beispiele für derartige Füllstoffe sind

- | | |
|----------------|---|
| Oxide wie | Al_2O_3 , Sb_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MoO_3 |
| Silikate wie | Zeolithe, Zeolithe(NH_4^+), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite, NH_4 -Analcine, NH_4 -Sodalite, NH_4 -Gallate, H-Montmorillonite |
| Füllstoffe wie | Carbide, insbesondere SiC , Si_3N_4 , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen. |

Als weiteres kann die Polymerfolie auch Additive enthalten, die im Betrieb bei der Gasfiltration möglicherweise erzeugten Radikale abfangen oder zerstören.

Nicht limitierende Beispiele für solche Additive sind:

Bis(trifluormethyl)nitroxid, 2,2-Diphenyl-1-pikrinyldiazyl, Phenole, Alkylphenole, sterisch gehinderte Alkylphenole wie zum Beispiel Irganox, aromatische Amine, sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel Chimassorb; sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Alkylamine, sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Hydroxylaminether, Phosphite wie zum Beispiel Irgafos, Nitrosobenzol, Methyl.2-nitroso-propan, Benzophenon, Benzaldehyd-tert.-butylnitron, Cysteamin, Melanine, Bleioxide, Manganoxide, Nickeloxide, Cobaltoxide.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen Polymerfolien gehört unter anderem die Verwendung als Filtermedium in der Gasfiltration und als Membran im Bereich der Gas-trennung bzw. Gasaufreinigung, sowie in der Umkehrosmose, der Nanofiltration, der Ultrafiltration, der Mikrofiltration, der Dialyse und der Elektrodialyse. Des weiteren als Substrate für flexible elektrische Schaltungen, als Batterieseparatoren, als Membranen in der Elektrolyse als Schutzfolie für elektrische Kabel, als Isolator in elektrischen Bauteilen und Vorrichtungen wie Kondensatoren, als Schutzfolie für Metall- und sonstige Oberflächen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Polymer auf Basis von Polyazolen gemäß den vorstehenden Merkmalen deren Molekulargewicht ausgedrückt als Intrinsische Viskosität mindestens 1,4 dl/g beträgt und das durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Erwärmen des Gemische erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
- C) Ausfällen des in Schritt C) gebildeten Polymeren, Isolieren und Trocknen des erhaltenen Polymerpulvers, erhältlich ist

Die bevorzugten Ausführungsformen für die Schritte A) und B) wurden bereits dargelegt, so daß an dieser Stelle auf deren Wiederholung verzichtet wird.

Das Ausfällen in Schritt C) kann durch Einbringen des Materials aus Schritt B) in ein Fällungsbad. Dieses Einbringen erfolgt im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (20°C) und der Siedetemperatur der Fällungs-Flüssigkeit (bei Normaldruck).

Als Fällungs-Flüssigkeit im Sinne der Erfindung und im Sinne von Schritt C) werden bei Raumtemperatur [d.h. 20°C] flüssig vorliegende Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), Ether (aliphatische und cycloaliphatische), Ester, Carbonsäuren, wobei die vorstehenden

Gruppenmitglieder halogeniert sein können, Wasser, anorganischen Säuren (wie z.B. H_3PO_4 , H_2SO_4) und Gemische derselben eingesetzt.

Vorzugsweise werden C1-C10 Alkohole, C2-C5 Ketone, C1-C10-Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C6-Ether (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C5 Ester, C1-C3 Carbonsäuren, Dichlormethan, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Nachfolgend wird das ausgefällte Polymer von der Fällungs-Flüssigkeit wieder befreit. Dieses erfolgt vorzugsweise durch Trocknung, wobei die Temperatur und der Umgebungsdruck in Abhängigkeit vom Partial-Dampfdruck der Fällungs-Flüssigkeit gewählt wird. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 20°C und 200°C. Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Die Trocknungsmethode unterliegt keiner Einschränkung.

Die mittel des beschriebenen Verfahrens erhältlichen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,4 dl/g, vorzugsweise mindestens 1,5 dl/g und liegt somit deutlich über dem von handelsüblichem Polybenzimidazol ($\text{IV} < 1,1 \text{ dl/g}$).

Die so erhaltenen Polymerpulver sind insbesondere als Rohstoff zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere für Folien und Fasern, geeignet.

Ein weitere Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Polymerfaser auf Basis von Polyazolen deren Molekulargewicht ausgedrückt als Intrinsische Viskosität mindestens 1,4 dl/g beträgt und die durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
- C) Extrusion des in Schritt B) gebildeten Polyazol-Polymeren unter Ausbildung von Fasern
- D) Einbringen der in Schritt C) gebildeten Fasern in ein Flüssigkeitsbad,
- E) Isolieren und Trocknen der erhaltenen Fasern,

erhältlich ist.

Die bevorzugten Ausführungsformen für die Schritte A) und B) wurden bereits dargelegt, so daß an dieser Stelle auf deren Wiederholung verzichtet wird.

Die Extrusion in Schritt C) kann mittel sämtlicher bekannter Faserbildungsmethoden erfolgen. Die gebildeten Fasern können Endlos-Filamente sein oder - falls die Faserbildung analog der „Melt blow – Methode“ erfolgt - Stapelfaser-Charakter aufweisen. Die Titer der gebildeten Fasern unterliegen keiner Einschränkung, so daß auch Monofile, d.h. Draht-ähnliche Fasern herstellbar sind. Neben diesen sind auch Hohlfasern herstellbar. Der gewünschte Titer ergibt sich aus der beabsichtigten Verwendung der Faser. Das gesamte Handling der gebildeten Faser kann mittels bekannter Faser-Technologien erfolgen.

In einer Variante der Erfindung wird das in Schritt C) extrudierte Polyazol-Polymere zuvor mit einem Gas gesättigt wird. Hierzu sind alle unter den gewählten Bedingungen inerten Gase geeignet. Die Sättigung erfolgt vorzugsweise im überkritischen Zustand, so daß das Gas bei der nachfolgenden Expansion Poren bildet. Diese Technologie ist unter der Bezeichnung MuCell® bekannt. Durch Anwendung der MuCell-Technologie auf das erfindungsgemäße Verfahren ist es erstmalig möglich, Mikro-Schäume von Polyazol-Polymeren, insbesondere auf Basis der Polymeren Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine) und Poly(tetrazapyrene) zu erhalten.

Nach der Extrusion gemäß Schritt C) werden die gebildeten Fasern in ein Fällungsbad eingebracht. Dieses Einbringen erfolgt im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (20°C) und der Siedetemperatur der Fällungs-Flüssigkeit (bei Normaldruck).

Als Fällungs-Flüssigkeit im Sinne der Erfindung und im Sinne von Schritt C) werden bei Raumtemperatur [d.h. 20°C] flüssig vorliegende Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), Ether (aliphatische und cycloaliphatische), Ester, Carbonsäuren, wobei die vorstehenden Gruppenmitglieder halogeniert sein können, Wasser, anorganischen Säuren (wie z.B. H₃PO₄, H₂SO₄) und Gemische derselben eingesetzt.

Vorzugsweise werden C1-C10 Alkohole, C2-C5 Ketone, C1-C10-Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C6-Ether (aliphatische und

cycloaliphatische), C2-C5 Ester, C1-C3 Carbonsäuren, Dichlormethan, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Nachfolgend wird die Faser von dem Fällungs-Flüssigkeit befreit. Dieses erfolgt vorzugsweise durch Trocknung, wobei die Temperatur und der Umgebungsdruck in Abhängigkeit vom Partial-Dampfdruck der Fällungs-Flüssigkeit gewählt wird. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 20°C und 200°C. Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Die Trocknungsmethode unterliegt keiner Einschränkung.

Die Behandlung im Fällungsbad kann zur Ausbildung von porösen Strukturen führen. Je nach Verwendung sind diese für die nachfolgende Verwendung erwünscht.

In einer Variante können die Fasern nach der Extrusion gemäß Schritt C) eine Behandlung der gebildeten Faser wie in Schritt D) beschrieben erfolgen. Diese Behandlung der Faser erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf bzw. und/oder wasserenthaltende Phosphorsäure von bis zu 85%. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Faser beiträgt.

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure führt zu einer Verfestigung der Faser so daß diese selbsttragend wird und führt weiterhin zu einer Abnahme des Titers der Faser.

Die in der Polyphosphorsäureschicht vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen (Interpenetrierende Netzwerke IPN) führen zu einer geordneten Polymerstruktur, welche für die guten Eigenschaften der gebildeten Faser verantwortlich zeichnet.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Faser abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekundenbruchteilen bis hin zu mehreren Sekunden, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder erhitzter feuchter Luft.

Grundsätzlich kann die Behandlung auch bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt werden. Hierdurch verlängert sich jedoch die Behandlungsdauer.

Patentansprüche

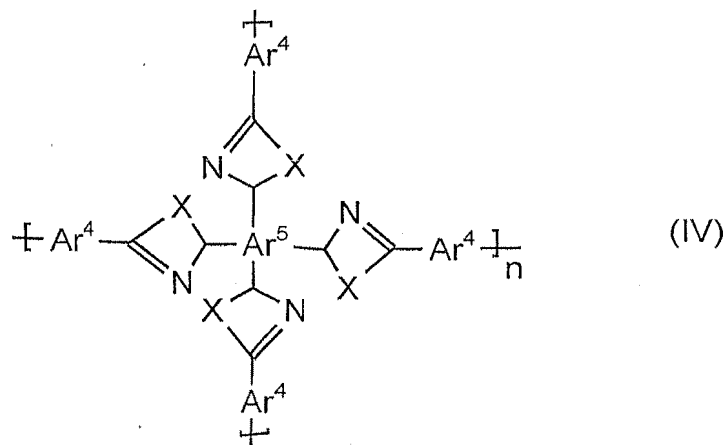
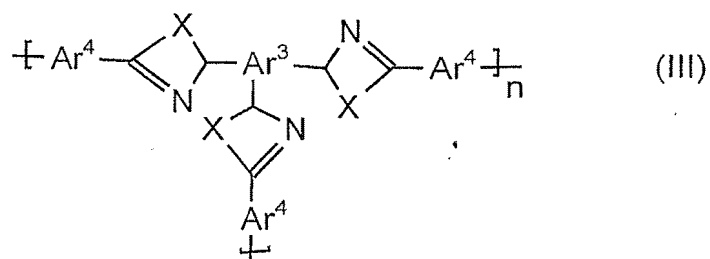
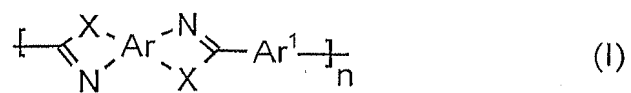
1. Polymerfolie auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
 - B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger,
 - C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
 - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Polymerfolie (bis diese selbsttragend ist),
 - E) Ablösen der in Schritt D) gebildeten Polymerfolie vom Träger,
 - F) Entfernen der vorhandenen Polyphosphorsäure bzw. Phosphorsäure und Trocknung.
2. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Tetra-Amino-Verbindungen 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan
3. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Dicarbonsäuren Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,5-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-

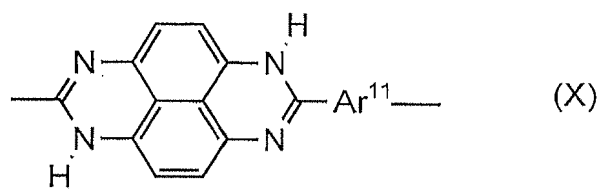
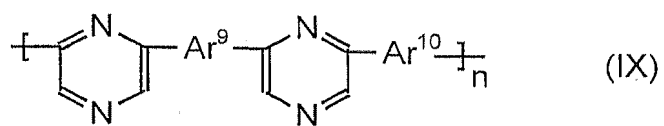
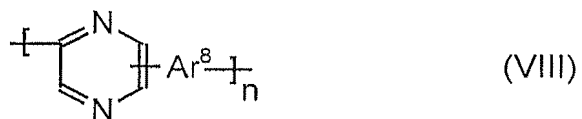
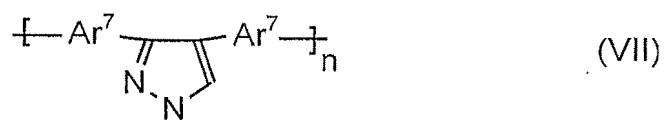
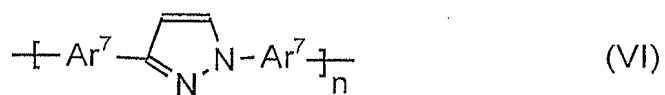
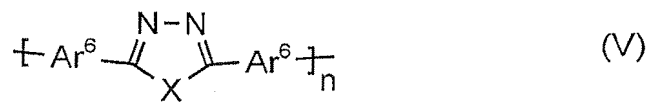
dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.

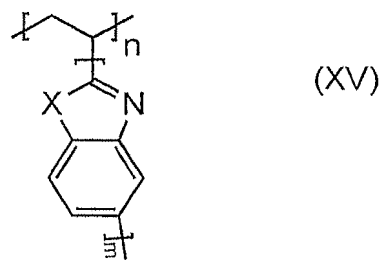
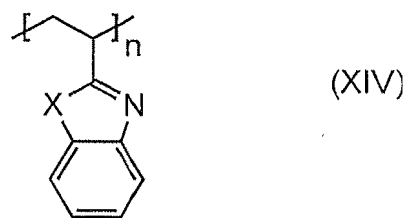
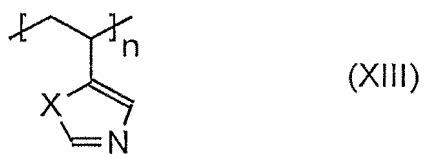
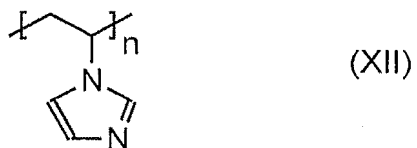
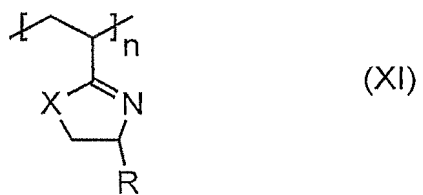
4. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tri-carbonsäuren, Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise 1,3,5-benzene-tricarboxylic acid (trimesic acid); 1,2,4-benzene-tricarboxylic acid (trimellitic acid); (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-biphenyltricarboxylic acid; 3,5,4'-biphenyltricarboxylic acid und/oder 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid eingesetzt werden.
5. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tetracarbonsäuren deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise Benzol 1,2,4,5-tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid; Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure eingesetzt werden.
6. Polymerfolie gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%. beträgt.
7. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als heteroaromatische Carbonsäuren heteroaromatische Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren eingesetzt werden, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten, vorzugsweise Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 – Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure,

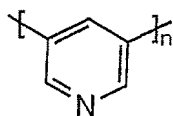
Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

8. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eine Polyphosphorsäure mit einem Gehalt berechnet als P_2O_5 (acidimetrisch) von mindestens 83% eingesetzt wird.
9. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eine Lösung oder eine Dispersion/Suspension erzeugt wird.
10. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)

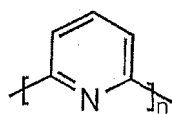




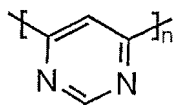




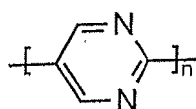
(XVI)



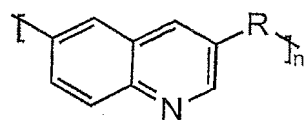
(XVII)



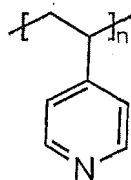
(XVIII)



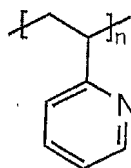
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

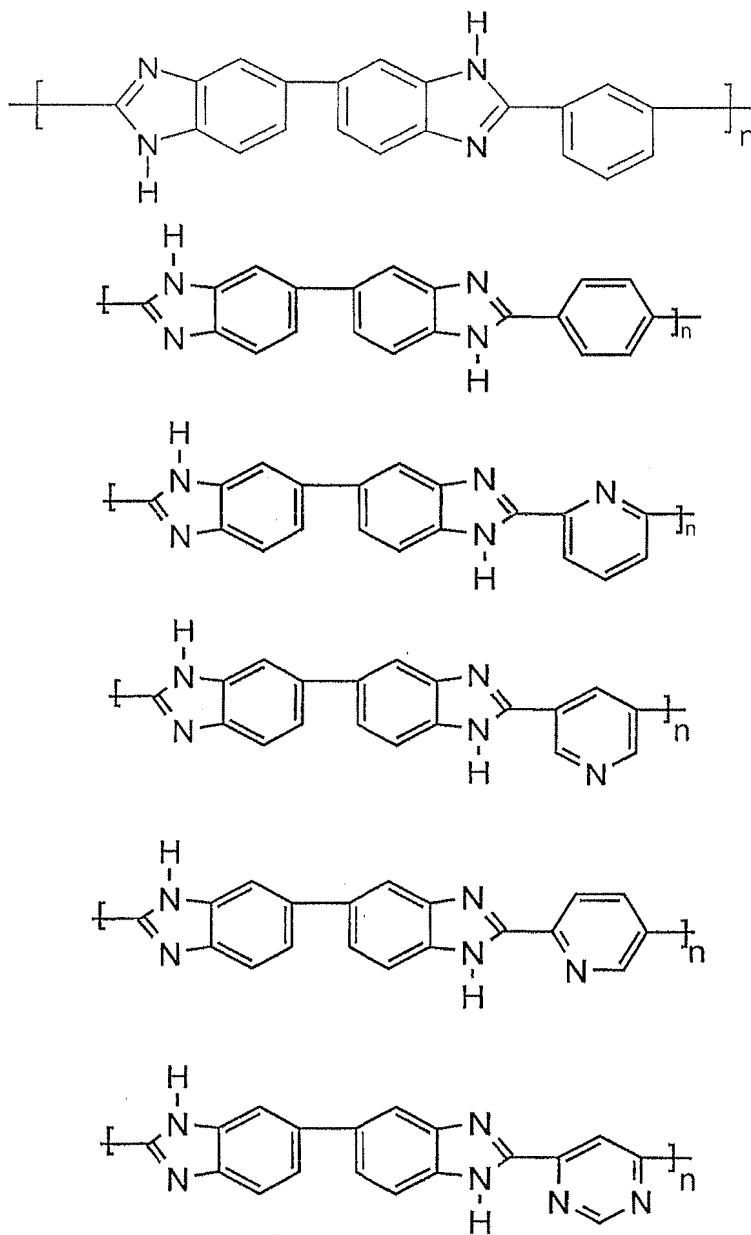
worin

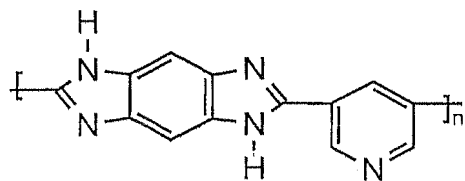
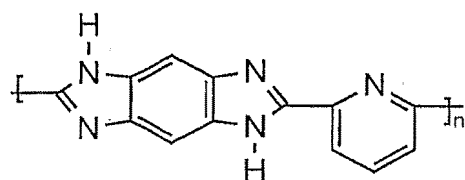
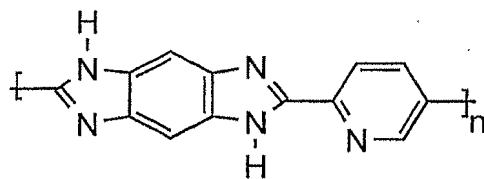
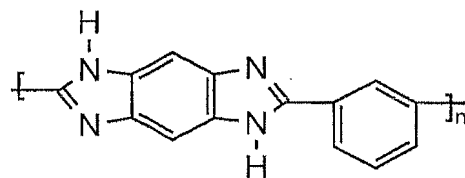
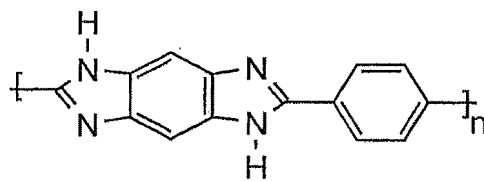
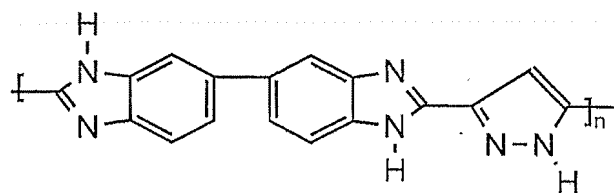
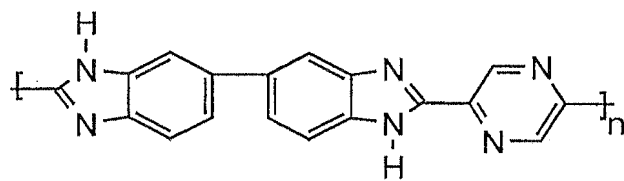
- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht, mit der Maßgabe das R in Formel (XX) nicht Wasserstoff ist, und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist, gebildet wird.

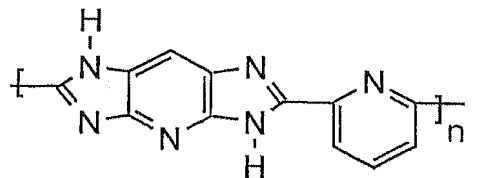
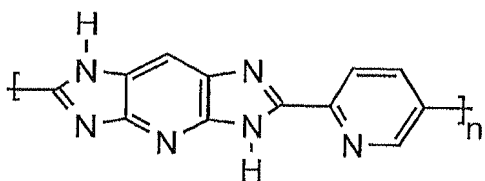
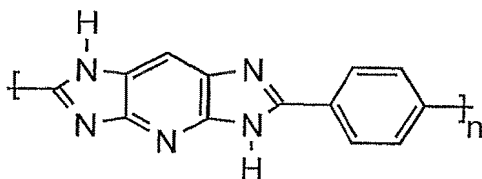
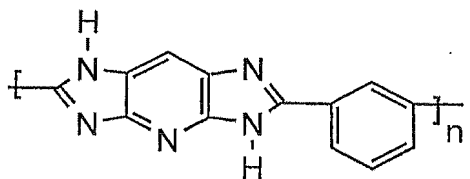
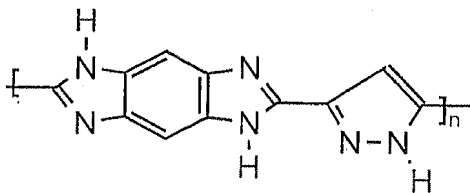
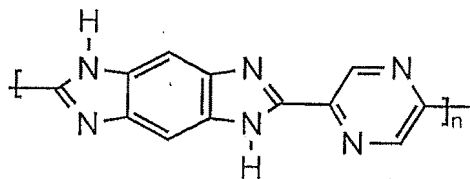
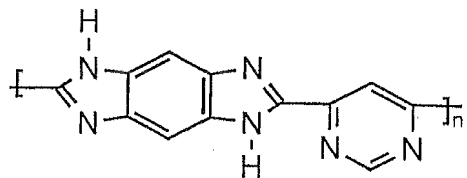
11. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polybenzimidazol, Poly(pyridine),

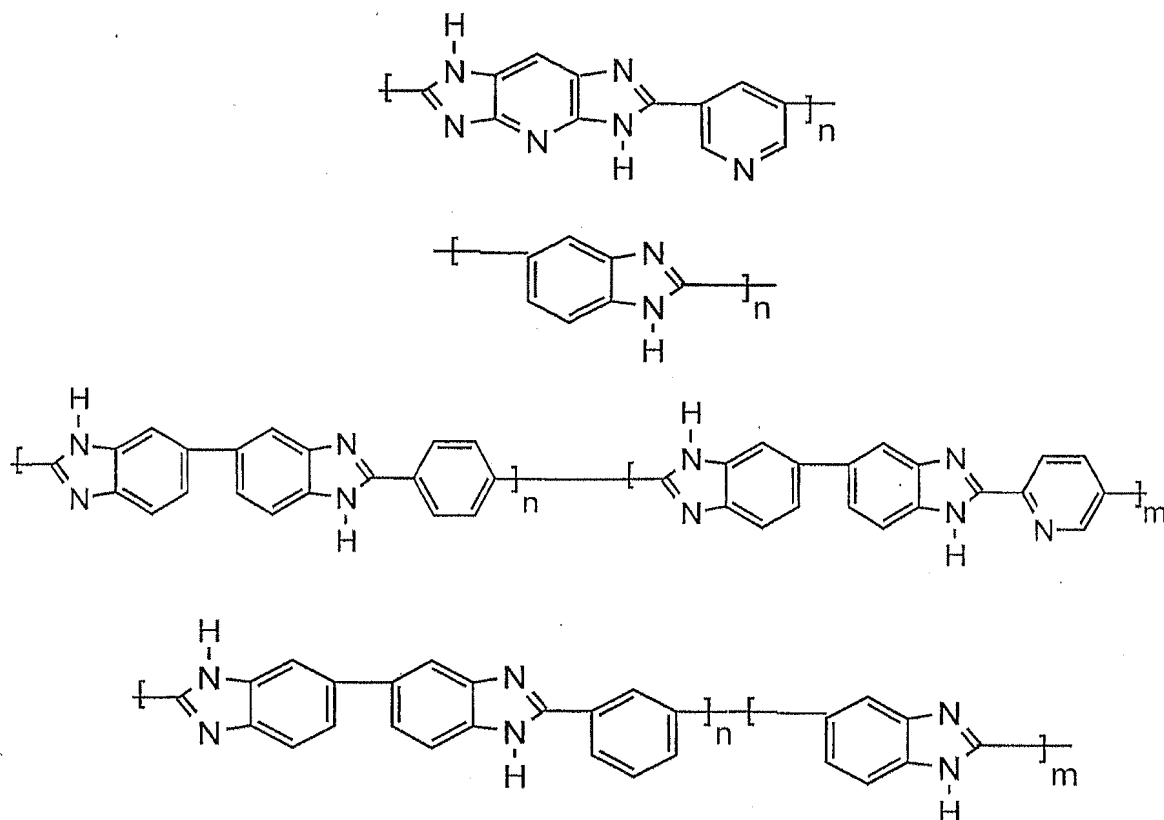
Poly(pyrimidine), Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole und Poly(tetrazapyrene) gebildet wird.

12. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Polymer enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der Formel









wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist, gebildet wird.

13. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach Schritt A) und vor Schritt B) die Viskosität durch Zugabe von Phosphorsäure eingestellt wird.
14. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt C) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Zeitdauer behandelt wird bis die Membran selbsttragend ist und ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.
15. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf erfolgt.

16. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 200 Stunden, beträgt.
17. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Entfernen der Polyphosphorsäure bzw. der Phosphorsäure in Schritt F) mittels einer Behandlungs-Flüssigkeit erfolgt.
18. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Behandlung in Schritt D) verzichtet wird.
19. Polymerfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerfolie nach der Behandlung in Schritt D) nicht selbsttragend ist und zur Weiterverarbeitung auf dem Träger verbleibt.
20. Verwendung der Polymerfolie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 als Filtermedium in der Gasfiltration, als Membran im Bereich der Gastrennung und/oder Gasaufreinigung, in der Umkehrosmose, der Nanofiltration, der Ultrafiltration, der Mikrofiltration, der Dialyse, der Elektrodialyse, als Substrat für elektrische Schaltungen, als Batterieseparatoren, als Membranen in der Elektrolyse, als Schutzfolie für elektrische Kabel, als Isolator in elektrischen Bauteilen und Vorrichtungen wie Kondensatoren, als Schutzfolie für Metall- und sonstige Oberflächen.
21. Polymere auf Basis von Polyazolen definiert in den Ansprüchen 10 bis 12 deren Molekulargewicht ausgedrückt als Intrinsische Viskosität mindestens 1,4 dl/g beträgt und die durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
 - B) Erwärmen des Gemische erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
 - C) Ausfällen des in Schritt C) gebildeten Polymeren, Isolieren und Trocknen des erhaltenen Polymerpulvers, erhältlich ist.

22. Polymerfaser auf Basis von Polyazolen definiert in den Ansprüchen 10 bis 12 deren Molekulargewicht ausgedrückt als Intrinsische Viskosität mindestens 1,4 dl/g beträgt und die durch ein Verfahren umfassend die Schritte
- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
 - B) Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
 - C) Extrusion des in Schritt B) gebildeten Polyazol-Polymeren unter Ausbildung von Fasern
 - D) Einbringen der in Schritt C) gebildeten Fasern in ein Flüssigkeitsbad,
 - E) Isolieren und Trocknen der erhaltenen Fasern, erhältlich ist.
23. Polymerfaser gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt C) gebildeten Fasern in ein Fällungsbad eingebracht werden.
24. Polymerfaser gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt C) extrudierte Polyazol-Polymere mit einem Gas gesättigt wird, vorzugsweise im überkritischen Zustand, so daß das Gas bei der nachfolgenden Expansion Poren bildet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/09020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G73/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 633 337 A (TAN LOON-SENG ET AL) 27 May 1997 (1997-05-27) examples XIX, XX	1-21
X	EP 0 265 921 A (HOECHST CELANESE CORP) 4 May 1988 (1988-05-04) page 9, line 2-4; example II <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">-/--</div>	1-21
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>° Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
15 January 2004	23/01/2004	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lanz, S	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09020

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>OSAHENI J A ET AL: "SYNTHESIS AND PROCESSING OF HETEROCYCLIC POLYMERS AS ELECTRONIC, OPTOELECTRONIC, AND NONLINEAR OPTICAL MATERIALS. 4 NEW CONJUGATED RIGID-ROD POLY(BENZOBIS(IMIDAZOLE)S" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 28, no. 4, 13 February 1995 (1995-02-13), pages 1172-1179, XP000490475 ISSN: 0024-9297 page 1173, right-hand column, line 36-39</p> <p>----</p>	21
X	<p>DE 13 01 578 B (TEIJIN LTD) 21 August 1969 (1969-08-21) example 1</p> <p>----</p>	21
X	<p>WO 94 25506 A (AKZO NOBEL NV ;SIKKEMA DOETZE JAKOB (NL); LISHINSKY VADIM LEONIDOV) 10 November 1994 (1994-11-10) examples IV,IX</p> <p>----</p>	22-24
P,X	<p>WO 03 022412 A (KIEFER JOACHIM ;UENSAL OEMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SA) 20 March 2003 (2003-03-20) page 17, line 29 -page 18, line 33</p> <p>----</p>	1-21
P,X	<p>WO 02 088219 A (KIEFER JOACHIM ;UENSAL OEMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SA) 7 November 2002 (2002-11-07) page 24, line 18-29; claim 1; examples 1,14</p> <p>----</p>	1-21
P,X	<p>WO 02 081547 A (KIEFER JOACHIM ;UENSAL OEMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SA) 17 October 2002 (2002-10-17) page 24, line 26 -page 25, line 5; example 1</p> <p>-----</p>	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/09020

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5633337	A	27-05-1997	US 5536866 A	16-07-1996
EP 0265921	A	04-05-1988	US 4775215 A	04-10-1988
			EP 0265921 A2	04-05-1988
			JP 63121827 A	25-05-1988
DE 1301578	B	21-08-1969	GB 1000525 A	04-08-1965
			US 3313783 A	11-04-1967
WO 9425506	A	10-11-1994	AT 169317 T	15-08-1998
			CA 2161663 A1	10-11-1994
			CN 1121728 A , B	01-05-1996
			DE 69412250 D1	10-09-1998
			DE 69412250 T2	11-02-1999
			DK 696297 T3	10-05-1999
			WO 9425506 A1	10-11-1994
			EP 0696297 A1	14-02-1996
			ES 2120042 T3	16-10-1998
			JP 8509516 T	08-10-1996
			US 5674969 A	07-10-1997
			ZA 9402967 A	19-01-1995
WO 03022412	A	20-03-2003	DE 10144815 A1	27-03-2003
			WO 03022412 A2	20-03-2003
WO 02088219	A	07-11-2002	DE 10117686 A1	24-10-2002
			WO 02088219 A1	07-11-2002
			EP 1379573 A1	14-01-2004
WO 02081547	A	17-10-2002	DE 10117687 A1	17-10-2002
			WO 02081547 A1	17-10-2002
			EP 1379572 A1	14-01-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09020

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G73/18

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 633 337 A (TAN LOON-SENG ET AL) 27. Mai 1997 (1997-05-27) Beispiele XIX,XX ----	1-21
X	EP 0 265 921 A (HOECHST CELANESE CORP) 4. Mai 1988 (1988-05-04) Seite 9, Zeile 2-4; Beispiel II ----- -/-	1-21



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/01/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>OSAHENI J A ET AL: "SYNTHESIS AND PROCESSING OF HETEROCYCLIC POLYMERS AS ELECTRONIC, OPTOELECTRONIC, AND NONLINEAR OPTICAL MATERIALS. 4 NEW CONJUGATED RIGID-ROD POLY(BENZOBIS(IMIDAZOLE)S" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, Bd. 28, Nr. 4, 13. Februar 1995 (1995-02-13), Seiten 1172-1179, XP000490475 ISSN: 0024-9297 Seite 1173, rechte Spalte, Zeile 36-39</p> <p>----</p>	21
X	<p>DE 13 01 578 B (TEIJIN LTD) 21. August 1969 (1969-08-21) Beispiel 1</p> <p>----</p>	21
X	<p>WO 94 25506 A (AKZO NOBEL NV ;SIKKEMA DOETZE JAKOB (NL); LISHINSKY VADIM LEONIDOV) 10. November 1994 (1994-11-10) Beispiele IV, IX</p> <p>----</p>	22-24
P,X	<p>WO 03 022412 A (KIEFER JOACHIM ;UENSAL OEMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SA) 20. März 2003 (2003-03-20) Seite 17, Zeile 29 -Seite 18, Zeile 33</p> <p>----</p>	1-21
P,X	<p>WO 02 088219 A (KIEFER JOACHIM ;UENSAL OEMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SA) 7. November 2002 (2002-11-07) Seite 24, Zeile 18-29; Anspruch 1; Beispiele 1,14</p> <p>----</p>	1-21
P,X	<p>WO 02 081547 A (KIEFER JOACHIM ;UENSAL OEMER (DE); CELANESE VENTURES GMBH (DE); SA) 17. Oktober 2002 (2002-10-17) Seite 24, Zeile 26 -Seite 25, Zeile 5; Beispiel 1</p> <p>-----</p>	1-21

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5633337 A	27-05-1997	US 5536866 A	16-07-1996
EP 0265921 A	04-05-1988	US 4775215 A	04-10-1988
		EP 0265921 A2	04-05-1988
		JP 63121827 A	25-05-1988
DE 1301578 B	21-08-1969	GB 1000525 A	04-08-1965
		US 3313783 A	11-04-1967
WO 9425506 A	10-11-1994	AT 169317 T	15-08-1998
		CA 2161663 A1	10-11-1994
		CN 1121728 A ,B	01-05-1996
		DE 69412250 D1	10-09-1998
		DE 69412250 T2	11-02-1999
		DK 696297 T3	10-05-1999
		WO 9425506 A1	10-11-1994
		EP 0696297 A1	14-02-1996
		ES 2120042 T3	16-10-1998
		JP 8509516 T	08-10-1996
		US 5674969 A	07-10-1997
		ZA 9402967 A	19-01-1995
WO 03022412 A	20-03-2003	DE 10144815 A1	27-03-2003
		WO 03022412 A2	20-03-2003
WO 02088219 A	07-11-2002	DE 10117686 A1	24-10-2002
		WO 02088219 A1	07-11-2002
		EP 1379573 A1	14-01-2004
WO 02081547 A	17-10-2002	DE 10117687 A1	17-10-2002
		WO 02081547 A1	17-10-2002
		EP 1379572 A1	14-01-2004